PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61064753 A

(43) Date of publication of application: 03.04.86

(51) Int. CI

C08L 83/06 C08K 5/54

(21) Application number: 59186929

(22) Date of filing: 06.09.84

(71) Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72) Inventor:

ARAI MASATOSHI INOUE TAKEO YOKOO KOJI

(54) ROOM TEMPERATURE-CURABLE ORGANOSILOXANE COMPOSITON

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having improved adhesion to various substrates, consisting of a diorganopolysiloxane, an org. Si compd., a thio urethane compd., a filler and a curing catalyst.

CONSTITUTION: A mercaptoorganosilane of the formula [wherein R¹ is a bivalent hydrocarbon group; R², R³ are each a 1W20C (un)substituted monovalent hydro carbon group; N IS 0W2] is reacted with a polyisocyanate at 50W70°C to obtain a thiourethane compd. (B). 0.1W25pts.wt. organosilicon compd. (A) contg. at least two hydrolyzable groups attached to a Si atom (e.g. methyl tributanoximesilane), 0.05W10pts.wt. component B, 1W400pts.wt. filler (C) (e.g. fumed silica) and 0W5pts.wt. curing catalyst (D) (e.g. 2-ethyloctoate) are blended with 100pts.wt. diorganopolysiloxane (E) having terminals blocked with OH groups and a viscosity of 100W1,000,000cp at 25°C.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

$$R^{3}_{n}$$

$$HS-R^{2}-Si(OR^{3})_{3-n}$$

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-64753

@Int_Cl_4 83/06 織別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和61年(1986)4月3日

C 08 L 5/54

CAM

7016-4J 6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

室温硬化性オルガノシロキサン組成物 会発明の名称

> 願 昭59-186929 ②特

经出 顧 昭59(1984)9月6日

井 砂発 明 者 荒

俊

仍発

明 老

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

⑦発 明 井 Ŀ 夫

E

ーン電子材料技術研究所内 安中市磯部2丁目13番1号

信越化学工業株式会社シリコ

ーン電子材料技術研究所内

次

ーン電子材料技術研究所内

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

信越化学工業株式会社 ①出 願 人 四代 理 人

弁理士 山本 亮一

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

1. 発明の名称

實品硬化性オルガノシロキチン組成物

- 2. 特許納求の報酬
 - 1. 人) 分子鮮阿宋州が水散基で封領されたひオル 100金乗都 ガノボリシロキサン
 - B) 分子中にけい素菓子に統合する加水分解可 能な基を少なくとも2銀有する有限けい罪化 0.1~25 散暈部

R²m

ロ) イ) 一般式 H6-R-81(OR),-n (こと 仁克 は 2 保炭化水塩茶、 R 、 R は 関称ま たは以降の炭素数1~20の非債後または数 換し低炭化水素高、mは0、しまたは2)で 乐されるメルカプトオルガノレランとロ) ボ リイソレアホート雄とを反応させて得られた ナオウレイン化合物 0.05~10年無部

D) 充填刻

21) 硬化用效镁

とからなることを斡旋とする紫鳳硬化性オルガ ノシロキチン組成物。

2 メルカプトオルガノシランが

HBOH。OH。OH。BilOOH。)。 である特許請 東の範囲祭!項記載の霊胤硬化性オルガノレロ キサン組成物。

3. メルカプトオルガノシランが、

B80H 0H B1(05 H), である統許請求の 範囲第1項記載の主義後化性オルガノレロキサ

ポタイソレアホート無が恥訪族ポリイソレア ネート化合物または 服防 族着を有する 芳香族ポ リイソレアネート化合物から遊択されたもので ある特許請求の範囲第1項記載の意義硬化性オ レガノシロキキン鼠皮物。

3. 発明の辞刊な説明

(横や上の利用分野)

本免的は当私硬化性オルガノ シロキナン組成物。 特には各際系材に対する複類性の改良された宴戲 硬化性オルガノシロキサン組成物に弱するもので ある。

(従来の技術)

窓単で純化してゴム状態性体に変化する。いわゆる紫羅硬化型のオルガノレロキサン紙成物については神々の組成からなるものが知られており、これらの家庭映化性オルガノレロキサン醚成物(以下RTV組、物と略記する)から得られる硬化ゴムは他の有機系ゴムに比較してすぐれた耐候性、耐久性、針外性、耐寒性を具備することから様々の分野で広く使用されている。しかし、このまTV組成物については被兼剤となる各種系材に対する機合性がわるいために、この使用に当つては基材表面を予じめブライマーで発露をしておくことが

必要とされているか、これには対象とする基材の 種和によつてプライマーを選択する必要があるし、 その使有作者の爆雑性、さらには基材の種類によ つてはプライマー処理によつて基材表面にクラッ クが発生し、基材の強度低下を招くことがあると いう不利がある。

そのため、このRTY組成物に接意動剤、接着 同上制を振加するという方法も提案されているが、 接触向上科としてアミノレランなどのようなカー ボンファンクレヨナルレランを配合するという方 法には耐水径貫性が劣るという不利があり、イソ レアスレートにレラン化合物を付加させた接着助 刺を操加するという方法(特公昭58-14701 号公得寿限)には接着効果が充分ではないという 欠点がある。

(発明の構成)

本希明はこのような不利を影決した接着性の改 良された総合型のRTY組成物に除するものであ

り、これはA)分子規約末線が水較高で封鎖されたシオルガノボリンロキャン100章希部、B)分子中にけい緊原子に総合した加水分解可能基を少なくとも2個有する有機けい悪化合物0.1~

R_D

25世段版、0) イ) 一般式 B8-R -81(OR) -B (25版以化水素) (こ) に R 、 R 、 R は 同様または異環の成素 数1~20の非対失または 対換1 個数化水素系、 n は 0、1 または 2) で示される メルカプトオルガノ レランと ロ) ボリイソレアネート 難とを反応させて 得られた ナオウレタン 化合物 0.0 5~10 計解 、D) 充収解 1~400 電景部、 E) 硬化用 放性 0~5 電量部とからなることを特徴とするものである。

すなわち。本税明者らは総合復RTV継収物の 使罪性向上策について様々検討した絶異。上記したようなメルカプトオルガノレランとよりイソレ アネートとの反応生成物であるチオウレタン化合 物を使着向上刺として像加するとこのRTV組成 物のガラス、プラステックなどの裏材面に対する 慢慢性が顕著に改善され、耐水接着性もすぐれた ものになるということを見出し、このチオッレチ ンの種類、添加量、合成法などについての研究を 進めて本発明を完成させた。

本発明の組成物を構取する人) 収分としてのひまかお! 取分として会知のものであり、これにはその分子類間末機が水酸基で封鎖されたひまルガイ の分子類間末機が水酸基で封鎖されたひまルガイ とができる。このひまルガイボリレロキャンにはけい素原子に統合する有機基の種類には特に 制限はなく、これにはメテル基、エテル基、フローキンル基等のアルケエル基、フェエル を、アリル基、アリル基等のアリール基、フェルス、トリル基、ナファル基等のアリール基、2~

特開昭61-64753(3)

フエニルエテル茶等のアラルキル花、メトキレ茶、 エトキシ茶。プロポキシ英等のアルコキシ茶、あ るいはこれらの基の水垢原子の一部もしくは全部 が堪物原子等のハロゲン原子やアミノ基等で散検 された基質を例示することができる。このフォル ガノボリシロキチンは25℃において100~ 1.000,00008、好食しくは1.000~ 5 0.0 0 0 c8 の粘度を育するような重合度のも のであることがよく、これは誰ひオルガノポリン ロキサンがし00c8(25℃)以下の粘度を有 するものである場合には物理的強度にすぐれた感 化物ーナットを得ることが困難となり、逆に 1.000,000 08 (25℃)以上のものである 場合には、これを含む組成物の粘度が高くなりす ぎ、結果として組成物の使用時における作業性が 悪くなるからである。

また、B)成分としての有機けい業化合物は該 組成物を硬化させるために必須の双分とされるも のであり、このものは1分子中にけい転換子に故合する加水分解可能な英を少なくとも2 如有することが必要とされる。この加水分解可能な茶としては、例えばアセトキレ系、オクタノイルオキレ茶、ペンゾイルオキレ品等のアレロキレ茶、ペンゾイルオキレ品等のアレロキレ茶、メナルケトオキレム茶、メテルエキルケトオキレム茶、メトキレ茶、エトキレスでのケトオキレム茶、メトキレ茶、エトキレスでのケトオキレム茶のファンコキレ茶、イソプロペニルオキレ袋、1一エテルー2 ピメチルアミノ茶、 ピエテルアミノ茶 スクロヘキレルアミノ茶等のアミノ 茶杯のアミノキレ茶、ドーメテルマミトアミド茶、ドーメテルマセトアミド茶、ドーメテルマセトアミド茶、ドーメテルマセトアミド茶、ドーメテルマセトアミド茶等をあげることができる。

この B) 殴分である有機けい 素化合物はその分子中に耐記したような加水分解可能な基を少なくとも 2 個有することが必須とされるほかは 時に刺

限はなく、けい素質子には加水分解可能な希以外の系が結合していても、またその分子構造は シランまたは シロキャン構造のいずれであつてもよく、さらに シロキャン構造のものにあつては 直鎖状、分岐鎖状あるいは環状いずれでもよい。上記した加水分解可能な基以外の基としては、メテル基、エテル基、プロピル基、ブテル系等のアルキル基、シクロペンテル系、シクロペキルル系等のアルケエルス、フェニルス、トリルス、ナフテル系等のアリールス、2ーフェニルエテル系等のアラルキル基、

 CH_a $C=N+CH_a$ $\frac{CH_a}{1}$ $C=N+CH_a$ $\frac{CH_a}{1}$ $C=N+CH_a$ $\frac{1}{1}$ $C=N+CH_a$ $\frac{$

等のイミノアルキル系、あるいはこれらの系の水 素原子の一部もしくは全部が塩素原子等のハロゲ ン原子等で到後された基等を供示することができ る。なお、これらはその使用に駆しては必ずしも 1 傾気のみに限定されるものではなく、2 身もし

本税明の組成物を表成する C) 成分としてのチオワレチン化合物は上記した A) 、 B) 成分を主材とする R T V 網収物の複雑性を改善するための複雑性の上離とされるものであるが、これは ()

R

一的式 RB-Ri-81(OR*)_{2-D}で示され、Ri はメテレン基、エテレン基、プロピレン基などの 2 術 炭化水素基、R*、R*はメテル基、エテル基、プロピル基などのアルキル基、ピニル基、アリル基などのアルケニル基、フエニル基、トリル基などのア

こ s に使用される J ルカプトオルガノ レランと しては

HECH, OH, SI(OCH,), HECH, OH, OH, SI(OC, H,), HECH, OH, SI(OC, H,),

OH。
1
H8 OH。OH。OH。B1 (O OH。)。
(OH。)。
1
H8 OH。OH。OH。B1 (O OH。)
などが例示され、ボリインシアネート語としては
NOO~(OH。)。~NOO、

(日本ボリツレテン工章(株)製商品名、 モリオネート以で)

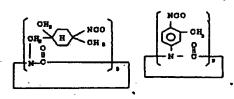
[日本ポリウレタン工費 (株) 要商品名。 ミリオネートMR200]

〔住衣パイエルウレタン(ほ)製商品名。 スミジユール)_、

$$OH^{2}OH^{2}O - OH^{2}OH^{2}O - OH^{2}OH$$

【日本ボリウレタン工章(株)與糖品名。 コロネートレ)

(住水パイエルカレチン(株)緊痛品名、スモジユニルHT)



$$\begin{array}{c|c}
ch^* & & \\
ch^* & & \\
ch^* &$$

たどが何示されるが、このメルカプトオルガノレ ランとボリイソレアホートとの技応比(NOO/SE) は 0.8以下、1.2以上とするとこの反応物を保加 したものの接続性が劣るようになるので、これは 0.8~1.2の範囲とすることがよい。また、この すず系触機はウレタン反応に使用されているもの とすればよく、これにはひプチルすずひラウレー ト、ひプチルすずひオクトエート、ひプチルすず

ポリステレンビーズ、アクリルビーズ等をあげることができる。このD)成分の使用機は前配人) 成分100世齢部に対して、1~400世齢部、 好ましくは50~150年時部の顧問とされる。 これは減便用機が1数条部未満ではこの組成物から得られる硬化物 () 数条部未満ではこの組成物か なり、一方それが400世紀等を終えると異質の ゴム弾性をもつ硬化物 () を得ることが耐難となるからである。

また、B)収分である硬化用触線としては従来からこの待の組成物に使用されている程々のもの を使用することができ、これには鉛ー2ーエテル オクトエート、ひブテルすずオクトエート、ひブ テルすずひアセナート、ひブテルすずひラウレー ト、ブテルすずー2ーエテルへキソエート、鉄ー 2ーエテルへキソエート、コパルトー2ーエテル ヘキソエート、マンガンー2ーエテルへキソエート ・ 亜鉛ー2ーエテルへキソエート、カブリル鏡 リアセテート、リプテルすず U 2 ーエテルへキソ エートなどが例示される。

大容、このテオウレチン化合物の配合量は制記した人) 取分100 事業部に対し、0.05 事業部 来論では本発明組成物の授業性改各が充分でなく、10 事業部以上とすると接着性が向上しないばかりか、経路的に無駄となるので、0.05~10 重量部の範囲、好ましくは0.5~5 事業部とすることがよい。

ちらにひ)成分としての充収的としては、例えば振霧質とうな。このとうなの表面をヘキナメチルじいラザンあるいは選択セメチルとロキサン等で処理を施した処理とうな、抗でんとうな、否実、けいそう主、彼化チタン、独化アルミニウム、健化的、被化鉄、カーボンブラック、ベントナイト、グラファイト、炭酸カルとウム、マイカ、クレイ、ガラスピーズ、ガラスマイクロバルーン、とラスパルーン、ガラス映像、ボリ坂化ビニルビーズ、

第一十ず、ナフテン献すず、オレイン献すず、ブ チル酸すず、ナフナン酸チタン、ナフテン粧亜鉛、 ナフテン紳コパルト、ステアリン酸型鉛灰どの有 幾カルボン前の金黒塩、テトラブテルテタネート、 タノールアミンテクネート、テトラしイソプロペ ユルオキシンテタネートなどの有機テタン師エス テル、オルガノレロキレチテン、メーカルポニル ナタンなどの有機テタン化合物、アルコキシアル リニウム化合物。 ミーアミノプロビルトリエトキ レシラン、Nーしトリメトキレンリルプロピルト エチレンひてもンなどのアミノアルキル条剣後ア ルコキレシラン、ヘキレルアミン、リン的ドデレ ルアもンなどのアもン化合物およびその塚、ペン ひんトリエチルアンモニウムアセテートなどの気 4級アンモニウム塩、酢炒カリワム、酢炒ナトリ ゥム、しゆう使リチャムなどのアルカリ全畝の低 級物助動物、クメチルヒドロキシルアミン、クエ

チルヒドロキレルアミンなどのひアルキルヒドロ キレルアミン、式

$$\begin{array}{c|c}
OH_{a} & \\
OH_{a} & \\
\end{array}$$

$$0 = N + OH_{a} + \frac{1}{2} 81 \left(OOH_{a} \right) = \frac{1}{2}$$

などのグアニッツ化合物およびグアニッル基合有 レテンもしくはシロキサンなどをあげることがで きるが、これらはその使用に取しては 1 種類に限 定されず 2 乗もしくはそれ以上の混合物として使 用してもよい。

この B) 成分は前記した B) 成分である有機けい素化合物の素質、特には該化合物中のけい素原子に納合する加水分解可能な高の種類如何によっては全く使用したくてもよいが、これは該使用量

本発明の組収的は上記した人) ~ B) 成分を提合することによつて得られるが、この混合は従来公知の混合手段で行えばよく、これには前記の人)、B)、D) およびB) 成分を予じめ均一に混合したのち、これに O) 双分を添加するという方法をとることがよい。なお、この戦成物は清常カートリッジやチューブなどの密閉容器中に充塡し、使用時に容器から押出して使用する、いわゆる一般型として供給すればよいが、これは硬化性

のオルガノレロキサン政分と晩化期を含む収分と を別包装として使用直的にこれらを理合して使用 する二度型としてもよい。なお、本発明で使用さ れる組成物には必要に応じて可量剤、個料等の者 色剤、雑燃性付与剤、チャソトロビー剤、防菌、 防バイ剤、アミノ素、エポキレ素、チオール素な どを有する、いわゆるカーボンファンクレリナル レラン等の接着向上痢等の所定数を本発明の目的 を限容しない範囲で減算体加配合することは何ら 差支えない。

つぎに本税明の参考例、実施例および比較例を あげるが、各例中の「部」はすべて「専骨部」を 示したものであり、粘度は25℃での制定値を示 したものである。

. 毎考例(ナオウレタン化合物の合成)

投井路、龍曜計、遺統冷却器、施下ロートおよび乾燥開業ガス部入費を取りつけたガラス製フラ スコにトルエン80g、ひブテルマギロオクトエ ート1.0 多を仕込み、予じめ作成しておいた!ーメルカプトプロビルトリメトキシレラン 1 4 5 8 とイソレアネート化合物・ミリオネートMRー200(日本ボリウレタン社製商品名、NC 0合有者 3 1 %、

との複合物を演下ロートから徐々に満下したところ、発熱反応によつてフラスコ内機は5分後に 50℃に上昇した。内離を50~60℃にコントロールしてこの減下を1時間で終了させたのち、 50~60℃で2時間加熱熱成を行かったところ、 粘稠な板体が得られたが、このものは分析の納果 次式

A : -S-0, H, 81 (00H,),

(以下Aは耐礙の意味に使用する) で示されるチオウレタン(チオウレタン|と略記 する)であることが確認された。

また、上記におけるイソレアネートの舞蹈、せ、 メルカプトオルガノレラン、すず触媒、トルエン の役を得し及に示したように変化させてテオウレ タンを合成したところ、テオウレタン3~¶が得 られた。

		~			
イソンプネート化合物(素・品・名)	1944-H MT	704-1	A SOM-A	304-11 A 204-10 747403 X 202-10 BT 85-4370 IL	* 102-4
47774-1 NOO %	33.6	1 3.2	125	1.1.8	8.0
後の後	100	100	001	001	100
1-4847-70K8+9	187	29	8 \$	+5	3.7
07+4740x9+ x-+ (n	1.0	0.6	9.0	90	6.6
ř	86	5.4	8.5	15	9 🕈
テオランテン(広会報) (水)	-		Ä	Ą	E.

(牛奴物=チオワレチン化合物)

実施例 2

分子顧問末端が水散高で封領された、粘度が 20,00008 の のメテルボリ レロキナン 100 部に短信費 シリカ 20 部を加えて ペースコンパウンドを作り、これに クブテル マザシオクトエート 0.2 部、メテルトリプタノキシ 人 シラン 5 部 および 参考例で得た各種のテオワレタン 化合物 1.5 部を 都加して 均一に混合して 第2 表に 永した R T V 組 政物 1~6 を作成し、これらを密閉容器中に密閉保存した。

また比較のため上記におけるテオウレチン化合物に代えてメルカプトオルガノレランまたはイソ レアホートを添加してお2表に示したRTV報収 物7~12を作成し、これらも密閉容器中に密封 保存した。

	## 64	
\ /	第 6 元 元 表 g	
106	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	72
ペースコンパワンド (個)	011	
よかり プラノキンム シラン (類)	w	
クプラル下す ひまり ト エート (雨)	0.2	
チャシンテン化合物 本	I A B B B B	1
60 年品表	1.5	
元安保智能 人		Ħ
(超) 中日後	2.5	
		١

(註) 比较体抑制

... RECH* CH* CH* B7 (O CH*)* "

W ··· HaM CHa CHa CHa Bi (C Ca Ha)a .

K ... Hanos He on on Chaste o Hala

X … ミリオネート MR-200(前出)

双 … コロネートレ

(/ 1

准 … スミジユール HT

(-)

つぎに上記で得たRTY組成物1~12を50 m×50m×5mのガラス板、アクリル組取板上 に技術原が5mとなるように使布したのち、23 で、60%R日の短載短載情中に入れて7日間で 硬化させて試験体を作成し、これらの初期および 50での個水中に5日間接流後の楔着性をしらべ たところ、つぎの部3要に示したと知りの納米が 得られた。

郊 3 袋

	與政物	対ガラス	接着性	対アクリル樹脂接着性				
١	Æ	初期	授水役	初期	授水後			
	1	٨	A'	A	A			
_	2		A		A			
筅	3	٨	٨		٨			
施	* 4	A	A	A .	A			
91	5	٨	A	A	A			
	6			A .	A			
	7	В	o	C	O			
比	8	A	В	С	0			
	9		В	C	0			
較	10	a	0	0	a			
91	11	o	0	0	o			
	12	o	C	0	G			

(註) 接着性評価 A…強同に接着

B…授業しているが強く引張ると制能

0 …安島仁州義

實施例 2

実施例1で作成したペースコンパウンドに係4 最に示したような各種協加物を配合してRT V組 成物13~21を作り、これらを密閉容器中に密 射保存したのち、実施例1と同様に処理してその ガラス板、アクリル制能板との接着性をしらべた ところ、第4長に併配したような結果が得られた。

	/	ペーメコンパウン	JANIJAELAUUAN	148194770 1792	19819114007	UTFATTUAT	(CH,)-O=NO,H,81(00H,), (CH,),	919—2—25embur 794—1	チオウレタン化合物		万余裕智治		- イルボ		MTOSE	章
¥		7 Y Y	・シンチン (部)	インプロペノキシ (部)	(部)	7 1-2-1	H,81(00H,),	₩)	*	春初寺 (馬)	A	本加量 (析)	£ 16	被	15	放水
■ WK	13	9	s	'	1	0.2	ι	ı	-	1.5			4	<	<	<
提	Ξ	110	•	en .	1	J	d.S	1	-	1.5			4	<	4	4
5	18	110	1	1	•	ı	1	1.0	-	1.6			<	<	<	<
	2	110	10	ı	1	92	1	Ī	1	ı	×	1.5	0	v	D	U
	12	110	83	1	1	0.2	1	ı	1	ı	-	1.5	6	0	O	8
#	18	110	1	10	1	1	0.5	1	ı	ı	尺	1.5	0	0	υ	0
2 5	6	2	'	••	1	1	9.0	1	ī	ī	F	1.5	æ	0	0	0
_	22	=	'		•	1	1	1.0	1	ı	=	8:1	0	•	0	0
1	2	=	<u> </u>		•	ı	1	2			=	2	-	0	0	0